

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 538 – 545

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Study on preparation and photocatalytic degradation of alachlor on TiO₂/Ti photoelectrodes prepared by microarc oxidation method

YanJun Xin^{a,b,*}^a College of Resource and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China^b School of Municipal and Environmental engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

Abstract

Wormhole-shaped TiO₂/Ti photoelectrodes were prepared by microarc oxidation method in H₂SO₄ solution. The morphology and structure were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic (PC) activity of TiO₂/Ti photoelectrodes was evaluated by the degradation rates of alachlor in aqueous solution. All results showed that their porous increased with the anodization voltage, and the crystal structure transferred from anatase to rutile TiO₂. The photoelectrodes, which were anodized 10 min at 160V in 0.5M H₂SO₄ solution, were composed of mixed crystal structures of anatase and rutile TiO₂ and have optimal PC performance. Alachlor was almost completely removed by TiO₂/Ti photoelectrodes after 120min under the illumination of 150W xenon light.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: Microarc Oxidation; Photocatalytic; Photoelectrode; Alachlor

微弧氧化法制备 TiO₂/Ti 光电极及光催化降解甲草胺性能研究

辛言君^{a,b,*}^a 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛, 266109, 中国^b 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨, 150090, 中国

* Corresponding author. Tel: +86-532-88030461; fax: +86-532-88030461.
E-mail address: xintom2000@126.com.

摘要

采用微弧氧化法在 H_2SO_4 溶液中制备了 TiO_2/Ti 光电极。利用 SEM、XRD 等手段对光电极进行了表征, 并以内分泌干扰素甲草胺为目标污染物研究了其在氙灯照射下的光催化性能。试验结果表明: 随着制备电压的增加, 电极孔径逐渐增大, 并且光电极的晶相组成由锐钛矿相逐渐向金红石相转变。当制备电压为 160V 时, 在 0.5mol/L 的 H_2SO_4 溶液中微弧氧化 10min 制备的光电极为混晶结构, 光催化性能最好; 在 150W 氙灯下辐照甲草胺溶液 2h, 甲草胺降解率可达到 100%。

关键词: 光电极, 微弧氧化, 光催化, 甲草胺

1. 引言

微弧氧化法又称等离子体氧化法, 是近十几年来在阳极氧化技术基础上发展起来的, 其过程包括热析出、元素扩散、等离子体化学反应和电泳现象, 是一种在金属表面原位生长陶瓷氧化膜的新技术^[1]。微弧氧化反应开始时, 位于电解液中的钛合金表面立即形成一层薄的氧化膜; 当氧化电压超过一定值后, 膜中的局部超高电压会将绝缘膜击穿, 样品表面可观察到大量游动的微弧, 微弧区瞬间温度高达 3000℃ 以上, 使周围的氧化膜熔化并沿着等离子放电通道喷射出来^[2]。微弧熄灭后, 熔融物在电解液环境中瞬间凝固, 便形成了粗糙多孔形态。甲草胺是一种内分泌干扰素, 能够引起内分泌系统众多生理生化功能改变^[3]。由于甲草胺作为除草剂广泛应用于农业生产过程中, 并且自然界中存在的甲草胺由于其生物毒性难以被常规生物法处理, 因此各种高级氧化方法日益引起重视^[4-7]。

采用微弧氧化法在钛片表面制备了多孔 TiO_2/Ti 光电极; 利用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)等手段对电极表面形貌和晶体结构进行了表征; 并以甲草胺为目标污染物, 考察制备的 TiO_2/Ti 光电极的光催化活性。

2. 材料与实验方法

实验中采用的钛箔(纯度>99.5%)由宝鸡宝冶钛镍制造有限公司提供。试剂硫酸钠、氟化钠、甲草胺均为分析纯。实验用水为去离子水。

TiO_2 光电极采用微弧氧化法制备。首先, 将钛片(100mm×10mm×0.5mm)用砂纸逐级打磨至表面无划痕, 然后用乙醇、去离子水超声清洗干净, 室温下干燥, 待用。

光电极制备装置如图 1 所示。将钛片浸入体积 200mL, 浓度为 0.5 mol/L H_2SO_4 电解液中, 阳极为钛片, 阴极为铜片。钛片浸入深度为 25mm。将微弧氧化直流电源调到所需的电压, 使其保持在所需电压下一定时间, 直到氧化膜制备过程结束。制备好的 TiO_2/Ti 光电极经充分冲洗后置于 105℃ 下恒温干燥 30min, 备用。

利用美国 FEI 公司的 QUANTA200F 扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)观察试样表面形貌和尺寸特征; 利用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)确定样品晶型结构, 并进行晶相组成分析。

TiO_2/Ti 光电极的光催化性能测试装置见图 2。工作电极为 TiO_2/Ti 光电极, 距离氙灯光源 30mm。取 30mL 的目标降解液放入反应器中, 开启磁力搅拌器, 在暗处静置 30min, 达到吸附平衡; 开启氙灯, 辐照不同时间, 取样进行分析。

采用液相色谱测定甲草胺的浓度, 降解率用下式计算:

$$\text{降解率}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_0 代表初始甲草胺的浓度(mg/L); C 代表降解后甲草胺的浓度(mg/L).

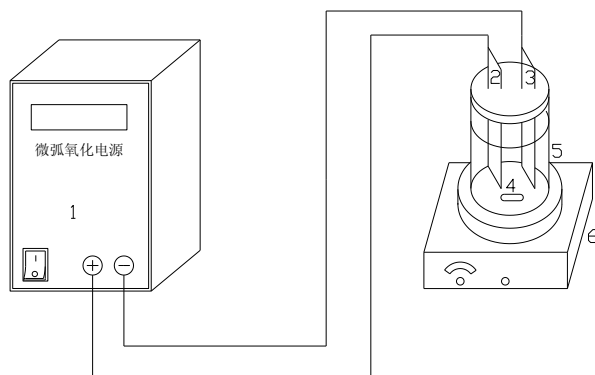


图 1 微弧氧化法制备 TiO_2/Ti 光电极装置示意图 (1-微弧氧化电源 2-钛片 3-铜片 4-搅拌子 5-反应器 6-磁力搅拌器)

Fig.1 Scheme for the preparation of TiO_2/Ti photoelectrodes by microarc oxidation method. (1. microarc power ; 2.Ti sheet; 3. copper sheet; 4. stirrer; 5 reactor.; 6. magnetic stirrer)

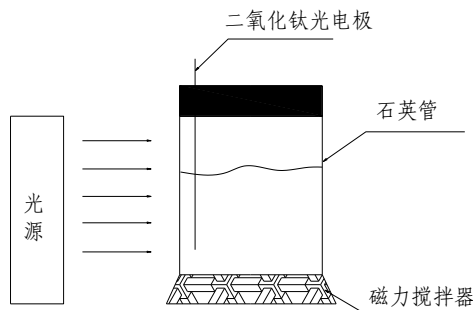


图 2 光催化氧化实验装置图

Fig.2 Scheme for photocatalytic experiments

3. 实验结果与讨论

3.1. TiO_2/Ti 光电极的制备及表征

3.1.1. 不同电压下制备的 TiO_2/Ti 光电极的表面形貌

图 3 为在不同电压下采用微弧氧化法制备的 TiO_2/Ti 光电极的 SEM 图。SEM 测试结果表明, 低电压时, 膜表面孔洞大小不均匀。电压达到 160V 后, 氧化膜表面微孔数量增多, 连续且均匀。继续增加电压到 200V 时, 孔径变大, 微孔数量减少, 孔分布也变得不均匀。其原因主要是随着电压的增加, 相应脉冲能量增大, 所需放电通道的尺寸增大, 火花放电的强度增强, 在电解液的骤冷作用下迅速凝固, 导致膜表面微孔的尺寸变大, 粗糙度增加, 而微孔密度逐渐减小, 致使孔洞分布不均匀。

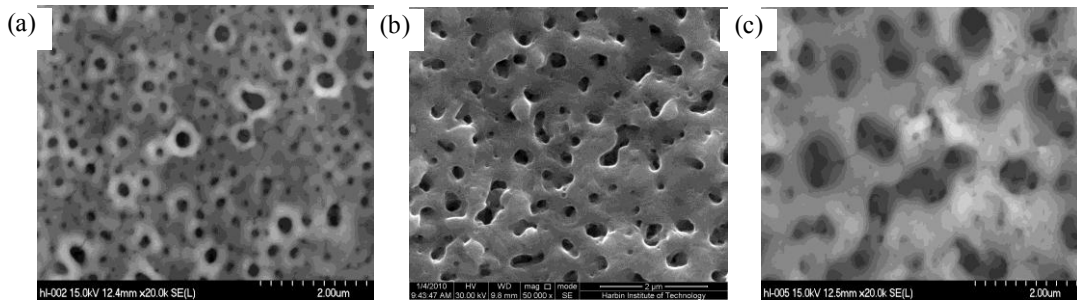
图 3 不同电压下制备的 TiO_2/Ti 光电极的 SEM

Fig.1 SEM of TiO_2/Ti photoelectrodes prepared at different voltage. (a) 120V; (b) 160V; (c) 200V

3.1.2. 不同电压下制备的 TiO_2/Ti 光电极晶型分析

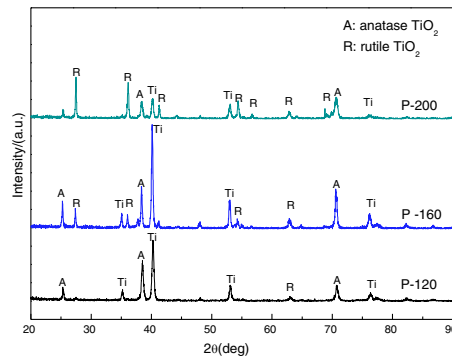
图 4 不同电压下制备的 TiO_2/Ti 光电极的 XRD 图

Fig. 4 XRD of TiO_2/Ti photoelectrodes prepared at different voltage

图 4 为不同电压下制备的光电极的 XRD 图。通过分析 XRD 图谱可知, TiO_2/Ti 光电极中锐钛矿相 TiO_2 的含量随制备电压的增大呈现先增多后减小的趋势, 在电压较低 (120V) 时, 锐钛矿相含量很少, 表明电极结晶度较差, 尚未形成良好晶型的 TiO_2 氧化膜。当电压从 120V 上升到 160V 时, 锐钛矿相 TiO_2 逐渐增多; 当电压从 160V 上升到 200V 时, 锐钛矿相 TiO_2 又逐渐减少, 而金红石相 TiO_2 逐渐增多。主要由于随着制备的增加, 阳极氧化反应的温度增高, 因而会促进 TiO_2 晶型由锐钛矿相向金红石相转变。

3.2. TiO_2/Ti 光电极光催化活性

3.2.1. 制备电压对 TiO_2/Ti 光电极光催化性能的影响

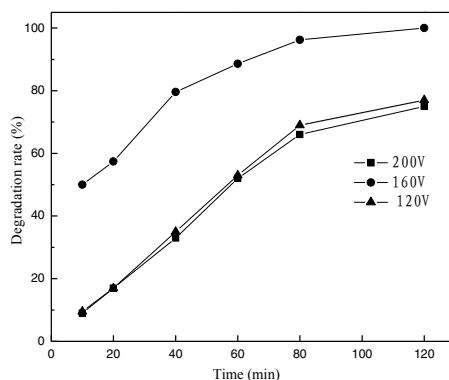


图 5 不同电压下制备的 TiO_2/Ti 光电极对甲草胺的降解率

Fig.5 alachlor degradation rates of TiO_2/Ti photoelectrodes prepared in different voltage

图 5 为在不同电压下制备的 TiO_2/Ti 光电极在 150W 氙灯照射下降解甲草胺试验结果。试验结果表明，制备电压为 160V 时所制备的 TiO_2/Ti 光电极具有较好的光催化效果。当制备电压为 120V 和 200V 时，甲草胺降解率明显低于 160V 电压下制备 TiO_2/Ti 光电极。由 SEM 和 XRD 结果分析可得，当制备电压为 120V 时，由于电压偏低，微弧氧化过程不彻底，此时钛合金表面的氧化膜的孔隙率较低，薄膜主要由锐钛矿相 TiO_2 组成，且结晶度较低，所以该电压下所得的光电极的光催化性能较差。而在 160V 时制备的电极，孔隙均匀，并且由锐钛矿和金红石相 TiO_2 组成了混晶结构，可以起到自耦合作用，有利于电子和空穴的迁移，因而具有较高的光催化活性。试验结果证明，两种晶型在光催化能力上具有一定的协同效应，这种效应表现为 TiO_2 在结晶过程中，锐钛矿表面形成的金红石层能有效地提高锐钛矿晶型中电子-空穴分离效率，从而提高光催化性能。当制备电压为 200V 时，锐钛矿型 TiO_2 含量很低，主要为金红石型，并且孔隙较大，分布不均匀，减小了比表面积，影响 TiO_2/Ti 光电极的光催化活性。

3.2.2. 制备时间对 TiO_2/Ti 光电极光催化性能的影响

图 6 为在电压 160V 时，微弧氧化不同时间制备的 TiO_2/Ti 光电极降解对 5mg/L 甲草胺 1h 的降解效率。试验结果表明，制备时间为 10min 时， TiO_2/Ti 光电极光催化性能最好。随着制备时间的增加，光电极光催化性能先增加后降低。主要是由于氧化时间过短时，形成的 TiO_2 膜较薄，不能有效利用光能，光生电子和空穴的产生量较少。但如果氧化时间过长， TiO_2 膜厚度过大，不利于光生电荷和空穴的传递分离，使 TiO_2 膜的光催化效率降低。

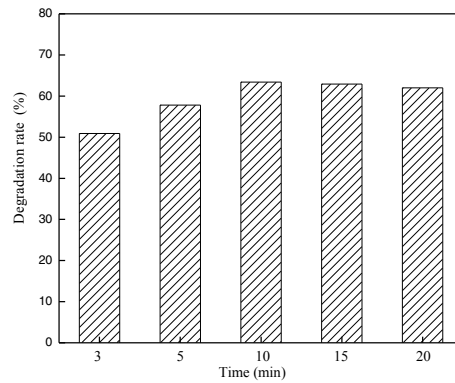


图 6 不同时间制备的 TiO_2/Ti 光电极对甲草胺的降解率

Fig.6 alachlor degradation rates of TiO_2/Ti photoelectrodes prepared in different time

3.2.3. 反应时间对 TiO_2/Ti 光电极光催化性能的影响

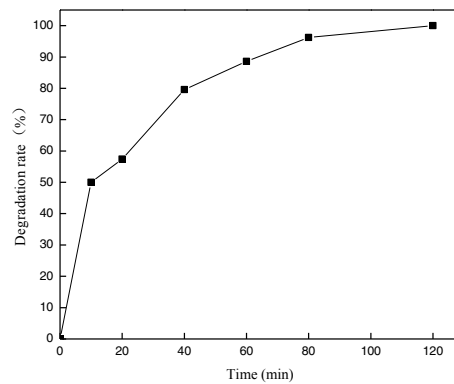


图 7 不同辐照时间下甲草胺降解效率

Fig.7 alachlor degradation rates under different illumination time

图 7 为 160V，微弧氧化 10min 时制备的 TiO_2/Ti 光电极，在不同的辐照时间下对 5mg/L 甲草胺溶液降解效率。由图 7 可知，随着辐照时间的延长，甲草胺降解率逐渐升高，光催化反应时间达到 2 h 时，甲草胺已检测不到，达到 100%。

3.2.4. 甲草胺浓度对 TiO_2/Ti 光电极光催化性能的影响

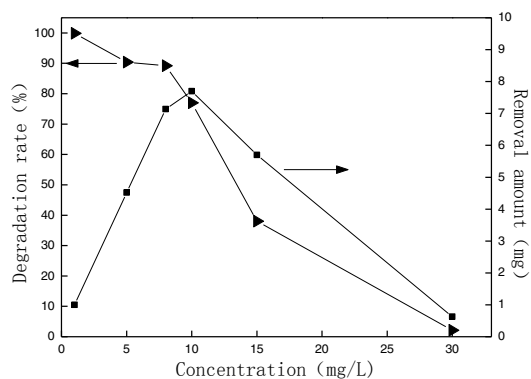


图 8 溶液初始浓度对甲草胺降解率的影响

Fig.8 effect on the degradation rates of alachlor concentration

图 8 为不同浓度的甲草胺溶液经 150W 氙灯辐照 1h 的降解效率。试验结果表明，相同光催化降解条件下，降解率随着溶液初始浓度的增大而减小，而浓度为 10mg/L 时降解量最大。初始浓度越大，甲草胺的降解率越小，说明 TiO_2 光电极适宜于对低浓度有机物进行深度处理，浓度太高会导致反应过程的中间产物在电极表面积累，吸附在催化剂表面，占据活性带点位，因而会降低甲草胺的吸附和活性自由基的产生。

3.2.5. 光强对 TiO_2/Ti 光电极光催化性能的影响

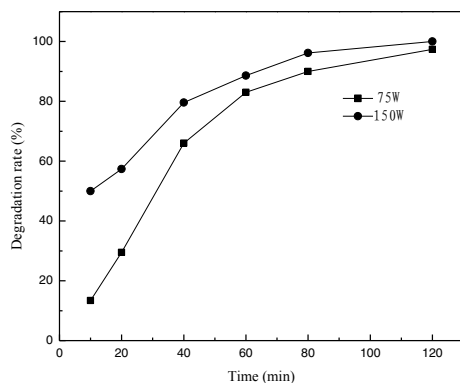


图 9 不同功率光源对甲草胺降解效果

Fig.9 effect on the degradation rates of different light intensity

图 9 为不同功率光源降解甲草胺试验结果。试验结果表明，光源功率越大， TiO_2/Ti 光电极光催化性能越好。在试验初期，功率对降解率影响较大，随着辐照时间的增加，两者对甲草胺降解率差距逐渐缩小。

4. 结论

采用微弧氧化法制备了多孔 TiO_2/Ti 光电极, 在制备电压为 120V, 160V 和 200V 时微弧氧化时间 10min, 制备的电极分别为锐钛矿相、锐钛矿相和金红石相混合晶型、金红石相结构的 TiO_2/Ti 光电极。当制备电压为 160V 时, 制备的光电极性能最好, 在 150W 氙灯下辐照 2h, 可以使甲草胺降解率达到 100%。

致谢

感谢国家自然科学基金 (No.51178138) 的资助。

参考文献

- [1] Xu ZL, Hui SW. Study on TiO_2 photocatalyst preparation using microarc oxidation and photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of South—Central University for Nationalities(Nat. Sci. Edition)* 2008;**27**:16-19.
- [2] Yang GL., Lv XY, Bai YZ, et al. The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002;**345**:196-200.
- [3] Martin MMB, Perez JAS, Sanchez JLG, et al. Degradation of alachlor and pyrimethanil by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 2008;**155**:342-349.
- [4] Kim MS, Ryu CS, Kim BW. Effect of ferric ion added on photodegradation of alachlor in the presence of TiO_2 and UV radiation. *Water Research* 2005;**39**:525-532.
- [5] Miller PL, Chin YP. Indirect photolysis promoted by natural and engineered wetland water constituents: Processes leading to alachlor degradation. *Environmental Science and Technology* 2005;**39**:4454-4462.
- [6] Wong, CC, Chu W. The hydrogen peroxide-assisted photocatalytic degradation of alachlor in TiO_2 suspensions. *Environmental Science and Technology* 2003;**37**:2310-2316.
- [7] Xin YJ, Ma D, Zhao LH. Preparation and photocatalytic performance of TiO_2/Ti photoelectrodes by microarc oxidation method. *World Sci-Tech R and D* 2009;**31**:997-999.